

Досліджено фазовий склад та структуру кальційсилікофосфатних склокристалічних матеріалів в умовах термообробки, встановлено вплив оксиду цинку на їх кристалізаційну здатність. Одержані матеріали є перспективними при синтезі імплантатів для щелепно-лицьової хірургії

Ключові слова: склокристалічні матеріали, оксид цинку, імплантати

Исследованы фазовый состав и структура кальцийсилікофосфатных стеклокристаллических материалов в условиях термообработки, установлено влияние оксида цинка на их кристаллизационную способность. Полученные материалы являются перспективными при синтезе имплантатов для челюстно-лицевой хирургии

Ключевые слова: стеклокристаллические материалы, оксид цинка, имплантаты

Phase composition and structure calciumsilicophosphate glass-ceramic materials in thermals treatment conditions were investigated, the influence of zinc oxide on their crystallization ability is established. The obtained materials are prospective in implants synthesis for craniofacial surgery

Keywords: glass-ceramic materials, zinc oxide, implants

УДК 666.293

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЦИНКУ НА КРИСТАЛІЗАЦІЮ СТЕКОЛ В СИСТЕМІ $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} -$ $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 -$ $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$

О.В. Саввова

Науковий співробітник, кандидат технічних наук*

Контактний тел.: (057) 707-68-78

E-mail: savvova_oksana@ukr.net

Л.Л. Брагіна

Доктор технічних наук, професор*

Контактний тел.: (057) 707-68-78

О.В. Бабіч

Аспірант*

Контактний тел.: (057) 707-68-78

Ю.Ю. Ялова

Магістр*

Контактний тел.: (057) 707-68-78

Д.Ю. Шемет

Бакалавр

*Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей

Національний технічний університет «Харківський

політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002

Контактний тел.: (057) 707-68-78

1. Вступ

Синтез біосумісних склокристалічних матеріалів для кісткового ендопротезування базується на теорії направленої кристалізації, яка спрямована на одержання тонкодисперсної, рівномірної, об'ємнозакристалізованої структури. Змінюючи склад скла та режим його термообробки, можна в широких межах регулювати фазовий склад ситалу – вид, кількість та співвідношення кристалічних та скловидної фаз і структуру – розмір кристалів та їх розміщення, та, як наслідок, його властивості – хімічні, механічні, медико-біологічні та технологічні [1].

Особливістю одержання кальційсилікофосфатних скломатеріалів є висока кристалізаційна здатність фосфатів кальцію після варки при забезпеченні стехіометричного співвідношення фазоутворюючих компонентів CaO та P_2O_5 від 0,5 до 2 та наявності оксидів

нуклеаторів TiO_2 , ZrO_2 . Термообробка даних стекол сприяє підвищенню вмісту кристалічної фази та її росту. Однак, наявність значної кількості крупнодисперсних кристалів розміром більше 3 мкм позначиться на зниженні міцностних властивостей, зміні механізму та кінетики розчинності матеріалу. Нами раніше були синтезовані склокерамічні кальційсилікофосфатні матеріали на основі системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ та досліджено характер їх структуроутворення. Встановлено, що в матеріалах з вмістом SiO_2 від 45 до 50 мол. % і при $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5$ інтенсивність виділення гідроксіапатиту визначається наявністю $[\text{TiO}_6]$ та $[\text{AlO}_4]$ та відсутністю $[\text{BO}_4]^{5-}$ [2]. За результатами проведених петрографічних досліджень в дослідних матеріалах при підвищенні співвідношення $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ до 4 та вмісті SiO_2 до 50 мол. % спостерігається інтенсивна тонкодисперсна кристалізація

гідроксіапатиту з розміром кристалів від 3 до 8 мкм та вмістом кристалічної фази 50 – 60 %.

Введення оксиду цинку до складу кальційсилікофосфатних стекол сприяє зниженню кристалізаційної здатності та утворенню тонкодисперсної структури склокристалічних матеріалів на їх основі і позитивно позначається на їх біоактивності [3]. Зниження температури термообробки цинквміщуючих кальційсилікофосфатних скломатеріалів створює умови для кристалізації карбонатапатиту (Са-КАП) при температурах до 900 °С шляхом додавання органічної складової до їх складу. Так, введення хітозану до складу кальційсилікофосфатних матеріалів сприяє покращенню його кристалічності, виділенню Са-КАП та підвищенню рівня розчинності [4].

Відомо, що наявність цинку в розчині уповільнює кристалізацію гідроксіапатиту кальцію (Са-ГАП), який може бути синтезований як монофаза тільки до концентрації цинку близько 25 мас. %. У сформованій фазі зі збільшенням концентрації цинку спостерігається зниження як молярного відношення Са / Р, так і розміру кристалів. Значення параметрів комірки фази Са-ГАП вказує на те, що цинк не може займати положення кальцію в структурі Са-ГАП. Як наслідок, цинк може адсорбуватися поверхнею кристалів Са-ГАП або знаходитися в аморфній фазі. Область термічного перетворення Са-ГАП в β -ТКФ (β -трикальційфосфат) розширюється з ростом концентрації цинку в складі твердої фази. Зменшення сталих ґратки β -ТКФ зі збільшенням вмісту цинку в твердій фазі вказує на те, що цинк частково замінює кальцій в його структурі. Ефект уповільнення цинком кристалізації Са-ГАП та переважна кристалізація β -ТКФ у структурі матеріалу має подібність з ефектом, який спостерігається при наявності магнію [5]. При дослідженні біоактивності скла $R_2O - RO - P_2O_5 - SiO_2$ в біо-організмі авторами [6] встановлено, що вміст ZnO в складі скла від 0 до 4 мас. % сприяє ущільненню та міцному сполученню шару, який осаджується. Іони Zn^{2+} є також прискорювачами осадження Са-ГАП, що свідчить про сумісність дослідних стекол з біо-організмом.

Синтез цинквміщуючих кальційсилікофосфатних склокристалічних матеріалів дозволить одержувати тонкодисперсні біоактивні матеріали для кісткового ендопротезування з вмістом Са-ГАП та Са-КАП до 50 % та розміром кристалів до 3 мкм, з регульованим рівнем резорбції та високими міцностними властивостями, що і обумовлює актуальність даної роботи.

Метою даної роботи з'явився синтез цинквміщуючих склокристалічних кальційсилікофосфатних матеріалів та встановлення впливу ZnO на їх кристалізаційну здатність. Для цього було використано диференційно-термічний аналіз, як метод, який дозволяє судити як про кристалізаційну здатність, так і про кінетику кристалізації в стеклах. Термогравіметричні дослідження проводились на дериватографі системи Paulic-Paulic-Erdey. Наявність кристалічної фази було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу, який проводили на установці «ДРОН-3». Кристалізаційну здатність визначали за методом стабільного падіння температур в інтервалі 1000 – 500 °С в градієнтній печі. Петрографічні дослідження було проведено з використанням оптичного мікроскопу МІН-8.

2. Експериментальна частина

Для встановлення області існування стекол як основи для синтезу біоактивних матеріалів було обрано систему $Na_2O - CaO - ZnO - Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ з вмістом SiO_2 від 45 до 55 мол. %; P_2O_5 від 5 до 15 мол. %; CaO від 15 до 20 мол. %; B_2O_3 від 2 до 5 мол. %, Al_2O_3 від 0 до 5 мол. %; ZnO від 5 до 8 мол. % (рис.1).

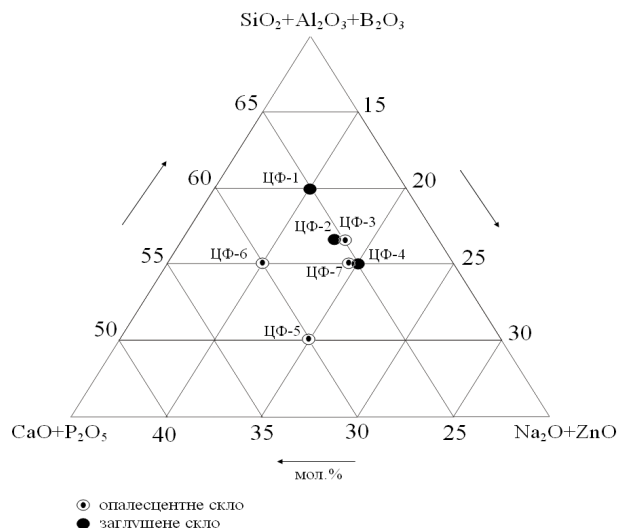


Рис. 1. Область існування стекол в системі: $Na_2O - CaO - ZnO - Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$

В дослідній системі було обмежено область та синтезовано 7 складів модельних стекол (ЦФ) та досліджено їх кристалізаційну здатність після варки. За характером наявності кристалічної фази дослідні стекла поділяються на знепрозорені та опалесцентні. Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при 1400 – 1450 °С в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі.

Склокристалічні матеріали на основі дослідних стекол ЦФ було одержано шляхом їх термообробки при температурах від 860 до 1020 °С протягом 0,5 години. Маркування матеріалів відповідає маркуванню стекол, на основі яких вони були одержані. Матеріали ЦФ-5 та ЦФ-6 після термообробки не містили кристалічної фази гідроксіапатиту і тому не досліджувались у якості матеріалів для кісткового ендопротезування.

З метою підвищення біосумісності, а саме, кристалізації карбонатапатиту, до складу стекол при одержанні композиційних склокристалічних матеріалів в умовах термообробки при температурах до 880 °С було додано 10 % хітозану.

3. Результати та їх обговорення

За даними рентенофазового аналізу дослідні композиційні склокристалічні матеріали на основі цинквміщуючих кальційсилікофосфатних стекол характеризуються різною кристалізаційною здатністю після термообробки (рис.2). Введення хітозану до складу цинквміщуючих кальційсилікофосфатних стекол обу-

мовлює кристалізацію Са-КАП в дослідних композиційних склокристалічних матеріалів в умовах термообробки.

Для склокристалічних матеріалів ЦФ-1, ЦФ-2, ЦФ-3 та ЦФ-4 спостерігається наявність Са-ГАП та Са-КАП, кристобаліту та кварцу в різній кількості. Так, найвищим вмістом Са-ГАП характеризується склокристалічний матеріал ЦФ-1 зі співвідношенням $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 4$ в складі дослідного скла. Зменшення співвідношення $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ до 1,5 та підвищення вмісту ZnO до 8 мол. % для ЦФ-2 та ЦФ-3 позначається на зниженні кристалізаційної здатності дослідних стекел з вмістом SiO_2 50 та 47 мол.%, відповідно.

Зниження вмісту ZnO до 5 мол. % при збереженні співвідношення $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5$ сприяє підвищенню кристалізаційної здатності склокристалічного матеріалу ЦФ-4 з виділенням Са-КАП та Са-ГАП. Для склокристалічних матеріалів ЦФ-1, ЦФ-2 та ЦФ-7, які характеризуються вмістом SiO_2 50 мол.% спостерігається високий вміст кристобаліту.

За результатами петрографічного аналізу встановлено, що дослідні композиційні склокристалічні матеріали ЦФ-1 та ЦФ-3 характеризуються об'ємною тонкодисперсною кристалізацією з різним видом та вмістом кристалічної фази. Для даних матеріалів характерною є наявність Са-КАП та Са-ГАП з розміром зерен ≤ 3 мкм та вмістом від 30 до 50 %, та кварцу близько 2 %. Для склокристалічного матеріалу ЦФ-7 спостерігається тонкодисперсна кристалізація кристобаліту від 1 до 2 %.

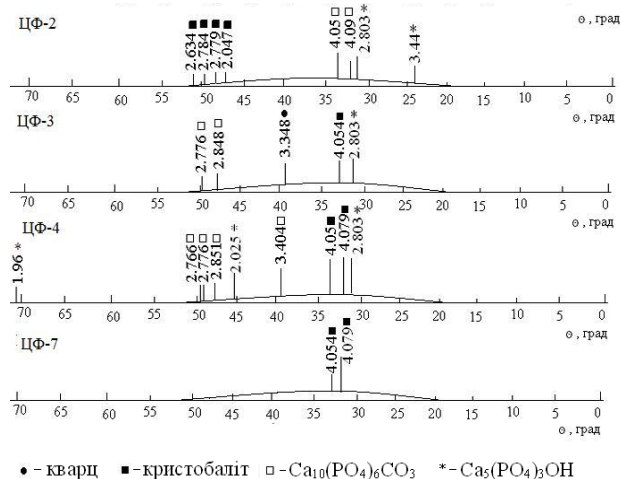


Рис. 2. Дифрактограми склокерамічних матеріалів на основі складів модельних стекел

За даними диференційно-термічного аналізу дослідні стекла в процесі термічної обробки до 1000°C , характеризуються значною площею ендоефекту, яка передуює екзоефекту що свідчить про значну кількість кристалічної фази, яка утворюється в процесі термообробки. Для дослідних стекел ЦФ-1 та ЦФ-4, спостерігається стрімкий високий пік екзоефекту при 920°C , що вказує на тонкодисперсність кристалічної фази, яка утворюється (рис.3). Для скла ЦФ-2 спостерігається зміщення екзоефекту в область більш високих температур, що позначається на підвищенні температури

його термообробки. Інтенсивна кристалізація для даного скла починається від 880 до 1000°C (рис. 4).

За пологою зміною характеру термограми в області температур $640 - 920^\circ\text{C}$ та зменшенням висоти піку екзоефекту для дослідних стекел ЦФ-3 та ЦФ-7 можна судити про деяке укрупнення кристалічної фази в цих температурних інтервалах та зниження їх кристалізаційної здатності.

За даними градієнтно-термічного аналізу дослідні матеріали ЦФ-1, ЦФ-2 та ЦФ-4 характеризуються об'ємною кристалізацією як після варки так і в процесі термообробки з різним вмістом кристалічної фази (рис. 5). Для матеріалів ЦФ-1 та ЦФ-4 інтенсивна об'ємна кристалізація з вмістом кристалічної фази від 30 до 50 % спостерігається в області температур від 710 до 950°C . Підвищення температури виділення кристалічної фази для матеріалу ЦФ-2 до 860°C , можливо пов'язано зі зменшенням вмісту B_2O_3 до 2 мол. % в складі вихідного скла. Для матеріалу ЦФ-3 зниження кристалізаційної здатності пов'язано з підвищенням вмісту ZnO до 8 мол. % у складі дослідного скла. Для даного матеріалу знепрозоролення з вмістом кристалічної фази від 10 до 20 % починається від температури 710°C . Матеріал ЦФ-7 визначається опалесцентним характером в процесі термообробки, що пов'язано зі зниженням його кристалізаційної здатності внаслідок відсутності Al_2O_3 в його складі.

Результати рентгенофазового, петрографічного, диференційно-термічного та градієнтно-термічного аналізів показали, що в дослідних композиційних склокристалічних цинквміщуючих кальційсилікофосфатних матеріалах визначальний вплив на об'ємну тонкодисперсну кристалізацію Са-ГАП має співвідношення $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$, вміст SiO_2 та наявність ZnO та Al_2O_3 . В матеріалах низькокремнеземної області зі співвідношенням $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1,5$ та висококремнеземистої області зі співвідношенням $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 4$ виділення Са-ГАП та Са-КАП визначається наявністю Al_2O_3 та ZnO у кількості 5 мол. % кожного.

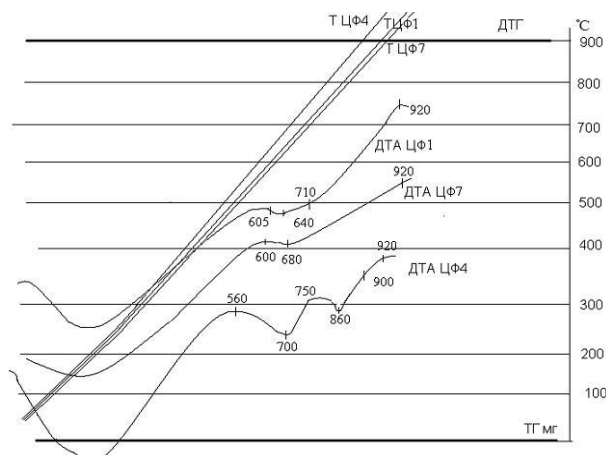


Рис. 3. Термограми вихідних стекел ЦФ-1, ЦФ-4, ЦФ-7

Таким чином дослідні цинквміщуючі кальційсилікофосфатні склокристалічні матеріали характеризуються зниженням кристалізаційної здатності та наявністю тонкодисперсної кристалізації Са-ГАП та Са-КАП, у порівнянні з раніше дослідженими кальційсилікофосфатними склокристалічними

матеріалами [2], що позитивно позначиться на їх фізико-хімічних та медико-біологічних властивостях.

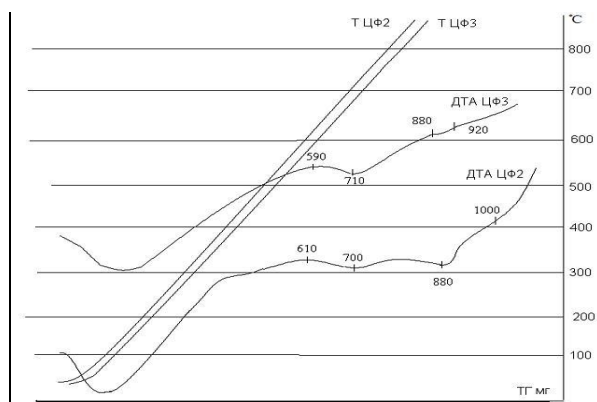


Рис. 4. Термограми вихідних стекл ЦФ-2, ЦФ-3

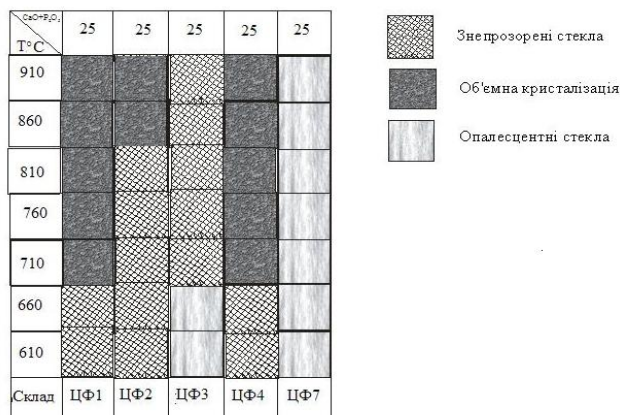


Рис. 5. Кристалізаційна здатність вихідних стекл

Висновки

На основі системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ було синтезовано кальційсилікофосфатні стекла та на їх основі одержано склокристалічні матеріали. Наявність оксиду цинку у кількості 5 мол. % при співвідношенні $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ від 1,5 до 4 дозволяє одержувати біоактивні склокристалічні матеріали з тонкодисперсною структурою, з розміром кристалів до 3 мкм і вмістом Са-ГАП та Са-КАП від 30 до 50 %.

Одержані результати доцільно використати при проектуванні складів склокристалічних матеріалів у якості замінників кісткової тканини в щелепно-лицьовій та ортопедичній хірургії.

Література

1. Саркисов, П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов [Текст] / П.Д. Саркисов. - М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997. – 218 с.
2. Саввова, О.В. Дослідження структуроутворення скло-керамічних кальційсилікофосфатних матеріалів [Текст] / О.В. Саввова, Л.Л. Брагіна, О.В. Бабіч // Кераміка: наука и жизнь. – 2011. – № 5. – С. 146-150.
3. Pat. US 2009/0208428 A1, Int.Cl. A61K 8/21; U.S.Cl. 424/52. Bioactive glass/ Robert Graham Hill, Molly Morag Stevens. – № 12,304,790; Filled Jun. 15, 2007; date of patent Aug. 20, 2009. P. 15.
4. Danilchenko, S. N. Thermal transformations of the mineral component of composite biomaterials based on chitosan and apatite / [S. N. Danilchenko, O. V. Kalinkevich, V. N. Kuznetsov and other] // Cryst. Res. Technol. – 2010. – P. 1 – 7.
5. Шпак, А.П. Апатиты [Текст]: учеб. / А.П. Шпак, В.Л. Карбовский, В.В. Трачевский; К.: Академперіодика, 2002,- 414 с
6. Qiuxia Liu, Study on combination of $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ glass and bio-organism / [Qiuxia Liu, Xiaoming Chen] // Glass Technol. - 2001. - № 1, P. 33-35.